УДК 543.226:541.123.7

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ И АММОНИЯ

А.С. Трунин, А.Ф. Макаров, И.В. Юлина, Д.В. Зипаев

Самарский государственный технический университет
E-mail: dvz7@mail.ru

Методами визуально-политермического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии изучено взаимодействие безводных двухкомпонентных систем $NaClO_4$-$CO(NH_2)_2$, NH_4NO_3; NH_4ClO_4-NH_4NO_3 – ингредиентов альтернативных топлив.

Потребление традиционных горючих нефтяного происхождения в инфраструктуре промышленности сегодня значительно и достигает порядка 80 % его производства. Интенсивное потребление нефтяных углеводородов, связанное с бурным ростом транспорта и другой техники, исчерпаемость запасов нефти, возможность более рационального ее использования (для производства смазочных масел, синтетических материалов, ароматических соединений, искусственного белка и др.) остро ставят проблему замены горючих нефтяного происхождения на возобновляемые источники альтернативной энергетики [1].

Сжигание топливовоздушной смеси в цилиндре двигателя внутреннего сгорания в условиях высоких температур при локальном или общем недостатке окислителя в смеси приводит к значительному загрязнению природной среды токсичными веществами и сажей. В крупных городах и промышленных центрах только на долю транспорта приходится до 40...60 % загрязнения воздушного бассейна. Техногенный углекислый газ CO_2 – один из факторов («парниковый» эффект) приближающегося глобального потепления климата.

Останутся источники углеводородного сырья в энергетике XXI века, или нет – зависит, в том числе, и от достижений в области альтернативной энергетики, в первую очередь – снижения «углеродной» доли техногенных выбросов, то есть, насколько успешно будет решена проблема «чистого» малотоксичного топлива на *неуглеводородной* основе. Сложность этой проблемы – в её противоречивости, в нежелательной корреляции между токсичностью и экономичностью существующих воздушно-тепловых двигателей: с увеличением экономичности, как правило (но не всегда), возрастает вредность отработавших газов (ОГ) по выходу наиболее токсичного вещества – оксидов азота NO_x. Это объяснимо тем, что наиболее высокий КПД цикла воздушных двигателей внутреннего сгорания достигается при сжигании *бедных* смесей, с избытком воздуха до 1,5...2,0 – сверх стехиометрического количества (например, в дизелях). Массовая доля воздуха в составе рабочей топливовоздушной смеси составляет свыше 90...95 %, но основными компонентами воздуха являются азот (77 мас. %) и кислород (23 мас. %) – исходные компоненты образующихся окислов NO_x при высокой температуре в камере сгорания.

Кроме того, природные углеводороды содержат органические серо- и азотосодержащие соединения, при окислении (сгорании) которых в кислороде воздуха выделяются окислы углерода, азота, серы, что экологически опасно.

Последние исследования показали, что ряд многокомпонентных физико-химических систем типа «горючее + окислитель» с элементами органических и неорганических соединений способны к экзотермическому взаимодействию (без доступа воздуха), выделяя при этом значительное количество химически неактивных газов (рабочих тел), способных к эффективной работе расширения. В рамках поиска решения поставленной задачи был выполнен анализ перспективных горючих водородоносителей на основе водород-азот-кислородных соединений и др. В качестве недефицитного окислителя *монотоплив* наиболее перспективен нитрат аммония NH_4NO_3, образующий легкоплавкие и высокорастворимые эвтектические молекулярно-гомогенизированные системы с некоторыми горючими аминной природы, в частности, с карбамидом (мочевиной) [2, 3].

Как известно, перхлораты – более мощные окислители, чем нитраты (селитры). Они находят применение в твёрдых ракетных топливах, как компоненты газогенерирующих составов, химических источниках кислорода и водонаполненных взрывчатых веществ. В то же время недостатком перхлоратов как топливных окислителей является образование твёрдых остатков (NaCl) и возможных соединений хлора (HCl). Перхлоратные энергонасыщенные системы могут быть использованы как пиротехнические аккумуляторы высокого давления газов в некоторых технологических циклах (без компрессоров), для создания давления и распыления воды в пожаротушении, во взрывном деле, для создания окислительной или восстановительной газовой среды, в том числе с высокой температурой, как окислители в химической промышленности и окислители твёрдых топлив для гидрореактивных двигателей некоторых подводных аппаратов.

Наиболее недефицитными перхлоратами являются перхлораты натрия и аммония. Их можно отнести к возобновляемым веществам-окислителям, поскольку перхлорат натрия $NaClO_4$ получают электросинтезом растворов обычной поваренной соли NaCl, а при разложении перхлората натрия вновь образуется хлорид NaCl. При условии использования в электросинтезе электроэнергии от экологически чистых источников (ветер, волны, Солнце), или даже энергии АЭС, перхлорат натрия можно рассматривать как удобный способ хранения топливного кислорода (52 % по массе от $NaClO_4$).

В качестве технологичных топливных систем представляют интерес легкоплавкие системы сорастворимых горючих и окислителей, пригодные также для гражданского применения. Взрыво-пожароопасность окислительсодержащих систем резко снижается в присутствии воды-растворителя. Известно, что горение растворонаполненных перхлоратных систем, даже в присутствии взрывчатого горючего, возможно лишь при весьма высоком давлении (при обычной температуре зарядов T~300 °K) [4].

В рамках поиска пути решения поставленной задачи (нахождения компонентов и смесей, как ингредиентов альтернативного топлива) был выполнен анализ некоторых перспективных систем, изучены их физико-химические свойства, изучены гетерогенные равновесия ряда актуальных двухкомпонентных систем (табл. 1).

Таблица 1. *Характеристики компонентов*

Компонент	Чистота	$T_{пл.}$, °С	T, °K	Источник информации
NH_4NO_3	х.ч.	169,6	442,6	[5]
$CO(NH_2)_2$	осч	132,7	405,7	[6]
NH_4ClO_4	х.ч.	240	513	[7]
$NaClO_4$	ч.	469	742	[8]

Система $NaClO_4$-$CO(NH_2)_2$ представляет интерес в качестве окислительной фазы безатмосферных топлив, где горючий компонент – недефицитный карбамид. В доступной нам литературе данные по исследуемой системе отсутствуют. Несмотря на это, система является актуальной. Эксперимент проводился методом визуально-политермического анализа (ВПА) [9], сущность которого заключается в определении температуры плавления (кристаллизации), визуальном наблюдении температуры появления первых кристаллов, которые выделяются при медленном охлаждении (нагревании) и энергичном размешивании расплава, до получения воспроизводимых результатов. Отслеживание температуры осуществляется посредством термометра с диапазоном температур от 0 до +500 °С и точностью до 1 °С.

На основании полученных данных была построена диаграмма зависимости состава системы от температуры (рис. 1).

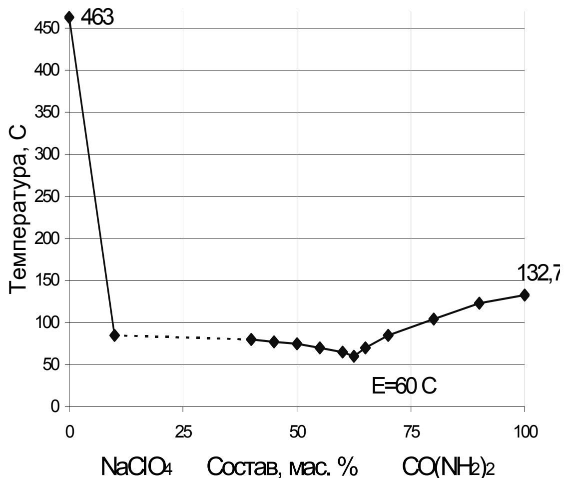


Рис. 1. *Диаграмма состояния системы перхлорат натрия – карбамид*

В присутствии дополнительных окислителей: нитратов аммония, металлов или других перхлоратов температура плавления многокомпонентной эвтектической смеси будет дополнительно понижаться. В зависимости от избытка окислителей или горючих, продукты-газы будут иметь окислительный или восстановительный характер.

В продуктах реакций горения или взрыва с горючими веществами образование конденсированной фазы NaCl из перхлората натрия не превысит 48 %, в соответствии с уравнением разложения перхлората натрия:

$$NaClO_4=NaCl+2O_2$$

Для системы перхлорат натрия – карбамид были экспериментально определены состав и температура эвтектики – температура плавления соответствует 60 °C – состав – 62,5 % карбамида. Впервые построена диаграмма состояния.

Построение диаграммы состояния системы NH_4ClO_4-NH_4NO_3 так же представляет интерес для легкоплавких энергонасыщенных систем. Данные по этой системе в доступной нам литературе обнаружены не были.

В ходе эксперимента методом ВПА (рис. 2), были проведены единичные эксперименты на установке ДСК-500 [10, 11]. Средняя масса навески – 0,02 г. Скорость нагрева 4 °C/мин. Кривая нагревания системы в интервале температур от 20 до 200 °C эвтектического состава 90 % NH_4NO_3 – 10 % NH_4ClO_4 (мас. %) представлена на рис. 3.

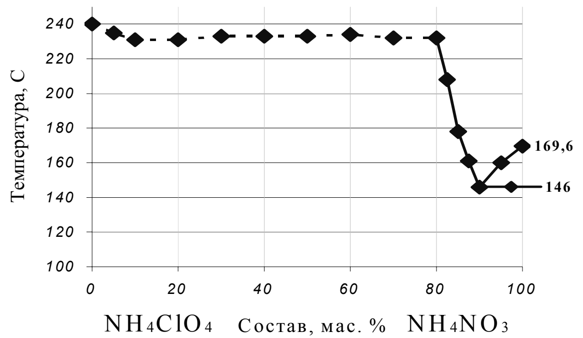


Рис. 2. Диаграмма состояния системы перхлорат аммония – нитрат аммония

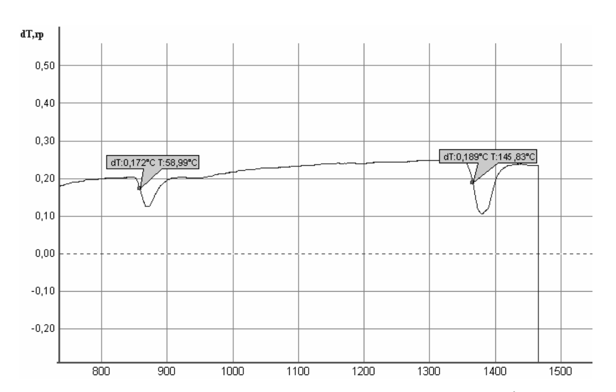


Рис. 3. Кривая нагревания системы NH_4NO_3–NH_4ClO_4 эвтектического состава

Температура эвтектики системы – 146 °C. Представленный на рис. 3 тепловой эффект при температуре 59 °C – предположительно полиморфный переход NH_4NO_3.

Во время проведения эксперимента было установлено, что при концентрации NH_4ClO_4 в системе начиная с 20 и до 90 мас. % наблюдается вспенивание. Это свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции.

Из эвтектической окислительной смеси NH_4NO_3/NH_4ClO_4 90/10 в продуктах реакций горения или взрыва с горючими веществами образование конденсированной фазы (в отличие от продуктов разложения NH_4ClO_4) – отсутствует, но выделяется примерно 3,6 % хлористого водорода HCl от начальной массы эвтектики – в соответствии с уравнением полного разложения перхлората аммония:

$$NH_4ClO_4=1/2N_2+3/2H_2O+5/4O_2+HCl$$

Впервые была исследована система нитрат аммония – перхлорат аммония. Данная система относится к ряду окислительных. Эвтектика наблюдается при температуре 146 °C и 10 мас. % перхлората аммония.

Система NH_4NO_3-$NaClO_4$ представляет интерес как система из весьма высокорастворимых солей, при нагревании образующей окислительные газы, где основной компонент – недефицитный нитрат аммония. В доступной нам литературе данные по системе NH_4NO_3-$NaClO_4$ не обнаружены.

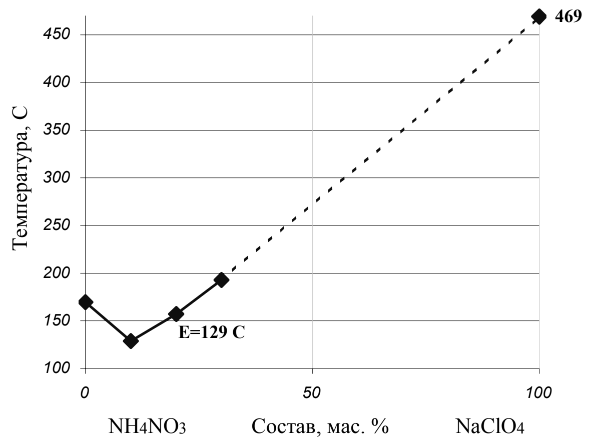


Рис. 4. Диаграмма состояния системы нитрат аммония – перхлорат натрия

Эксперимент проводился методом ВПА. В ходе исследования наблюдалось обильное пенообразование в пределах от 30 до 99 мас. % $NaClO_4$, что свидетельствует об окислительно-восстановительной реакции. Исследуемая смесь имела эвтектику 10 % $NaClO_4$ при температуре плавления 129 °C (рис. 4). Масса твёрдого остатка (NaCl) не превысит 5 % от массы сплава окислительных солей.

Как показали дальнейшие исследования, введение горючего-карбамида в двойную систему окислительных солей NH_4NO_3-$NaClO_4$ до стехиометрического количества ~25 % понижает температуру плавления тройной системы ниже 100 °C. Однако образуемый сплав обладает чрезвычайной гигроскопичностью и при обычном давлении 1 атм. не поджигается, даже с использованием найденных катализаторов, присутствие которых обеспечивает сгорание двойного сплава NH_4NO_3/карбамид 80/20.

Таким образом, предлагаемые разнообразные перхлоратные композиции могут быть использованы как энергоносители и газогенераторы в различных технических областях, в том числе и в решениях по возобновляемой (неуглеводородной) энергетике. Физико-химические исследования составов большей мерности (три и более) дают предпосылки для перехода на новый технологический уровень при разработке энергонасыщенных материалов с комплексом заданных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. – М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 34–37.
2. Макаров А.Ф., Трунин А.С. Альтернативные азото-водородные топлива и окислители // Известия Самарского научного центра РАН. – 2004. – Спецвыпуск. – С. 230–242.
3. Макаров А.Ф., Трунин А.С. Уникальная разновидность водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 4. – С. 42–49.
4. Анников В.Э., Кондриков Б.Н., Корнеев С.А. и др. Детонация и горение растворов на основе перхлората натрия // Взрывное дело. – 1982. – № 84/41. – С. 38.
5. Термические константы веществ. Выпуск 111 / Под ред. В.П. Глушко и др. – М.: АН СССР, 1968. – С. 30.
6. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С. 242.
7. Термические константы веществ. Вып. 111 / Под ред. В.П. Глушко и др. – М.: АН СССР, 1968. – С. 42.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Выпуск X. – Ч. 1. / Под ред. В.П. Глушко и др. – М.: АН СССР, 1981. – С. 132.
9. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. – Куйбышев: КпТИ, 1977. – Рукопись представлена ВИНИТИ 16 февраля 1978. № 548-78. – 64 с.
10. Мощенский Ю. В., Трунин А.С., Космынин А.С. Система термического анализа для калориметрических исследований. – Самара: Научное издание, 1999. – С. 64.
11. Космынин А.С., Кирьянова Е.В., Трунин А.С. Исследование фазовых равновесий конденсированных систем методом высокотемпературной калориметрии. – Самара: Научное издание, 1999. – С. 56.

УДК 543.253